

Method for applying a diamond-like carbon coating on steel, iron or alloys thereof.

Publication number: BE1006711

Publication date: 1994-11-22

Inventor: DEKEMPENEER ERIK HENDRIK ADOLF (BE);
SMEETS JOZEF JOANNES (BE); MENEVE JAN
LODEWIJK (BE)

Applicant: VITO (BE)

Classification:

- International: C23C16/02; C23C16/26; C23C16/02; C23C16/26;
(IPC1-7): C23C16/32; C23C16/26

- European: C23C16/02; C23C16/26

Application number: BE19920001056 19921202

Priority number(s): BE19920001056 19921202

Also published as:



EP0600533 (A1)

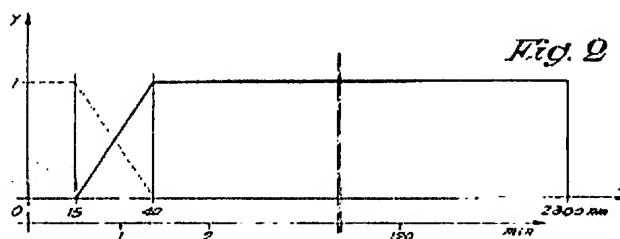
EP0600533 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for BE1006711

Abstract of corresponding document: **EP0600533**

Method for applying an amorphous, diamond-like carbon coating on steel, iron or alloys thereof by means of a thin-film technique, characterized in that an intermediate silicon film is first applied on the steel, the iron or the alloy thereof by means of thin-film technique before the carbon coating is applied.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

UITVINDINGSOCTROOI

PUBLICATIENUMMER : 1006711A3

INDIENINGSNUMMER : 09201056

Internat. klassif. : C23C

Datum van verlening : 22 November 1994

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien
inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen,
verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op
02 December 1992 te 14u20

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekeend aan : VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH
ONDERZOEK afgekort "V.I.T.O." onderneming van openbaar nut onder de vorm van een
naamloze vennootschap
Boeretang 200, B-2400 MOL(BELGIE)

vertegenwoordigd door : DEBRABANDERE René, BUREAU DE RYCKER, Arenbergstraat, 13 -
2000 ANTWERPEN.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling v
de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR HET AANBRENGEN VAN EEN DIAMANTACHTIGE
KOOLSTOFLAAG OP STAAL, IJZER OF LEGERINGEN DAARVAN.

UITVINDER(S) : Dekempeneer Erik Hendrik Adolf, Turnhoutsebaan 375, B-2110 Wijnegem
(BE);Smeets Jozef Joannes, René Carelsstraat 63, B-2140 Borgerhout (BE);Meneve Jan
Lodewijk, Cornilstraat 36, B-9070 Wachtebeke (BE)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn
octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van
de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 22 November 1994
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WUYTS L
Directeur.

Werkwijze voor het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op staal, ijzer of legeringen daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op staal, ijzer of legeringen daarvan door middel van dunnefilmtechniek.

Diamantachtige koolstof, a-C:H genoemd, is een stof die de uitzonderlijke eigenschappen van diamant zeer dicht benadert. Lagen van dergelijke koolstof zijn zeer hard, chemisch inert, hebben een zeer lage wrijvingscoëfficiënt en zijn optisch transparant in het infrarood.

Als dunnefilmtechnieken die gebruikt worden kunnen plasma-geassisteerde chemische dampafzetting (PACVD of plasma assisted chemical vapour deposition) genoemd worden waarbij een koolwaterstof bevattende damp, bijvoorbeeld een mengsel CH_4/H_2) bij lage druk, bijvoorbeeld 10 Pa, in een plasma ontbonden wordt en de hierbij gevormde componenten neerslaan onder vorm van een vaste laag op een elektrode van de ontladingsruimte waaraan een negatieve biasspanning bijvoorbeeld tussen 100 en 500 V aangelegd wordt.

Het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op een respektievelijk een metallieke magnetische laag en een keramisch afdichtingselement met behulp van dergelijke dunnefilmtechnieken is onder meer beschreven in US-A-4 647 494 en DE-A-3 832 692. Daaruit blijkt dat de hechting van de koolstoflaag op dergelijke substraten en andere metalen te wensen over laat. Staal of ijzer of legeringen daarvan worden daarbij niet genoemd.

Het is gekend en trouwens te verwachten dat dergelijke diamantachtige koolstoflaag vrij redelijk goed hecht aan staal, ijzer of legeringen daarvan aangezien carbides kunnen gevormd worden aan het grensgebied laag/substraat.

De uitvinding heeft tot doel een werkwijze voor het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op staal, ijzer of een legering daarvan te verschaffen, die een nog betere hechting van de koolstoflaag verzekert.

Tot dit doel brengt men met een dunnefilmtechniek eerst een silicium tussenlaagje op het staal, het ijzer of de legering daarvan aan alvorens de koolstoflaag aan te brengen.

Het toepassen van een silicium tussenlaagje is als dusdanig bekend uit voornoemde US-A-4 647 494 en DE-A-3 832 692, maar daar is het laagje essentieel om een goede hechting te verkrijgen. Er is evenwel geen enkele aanleiding om bij substraten van staal, ijzer en legeringen een dergelijke tussenlaag te proberen. Het is dan ook zeer verrassend dat ook bij deze laatste substraten die carbides vormen, toch een merkkelijk betere hechting verkregen wordt door het aanbrengen van een silicium tussenlaagje en dus door het vormen van silicides met het substraat.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding brengt men een silicium tussenlaagje aan met een dikte kleiner dan 50 nm.

Doelmatig brengt men een silicium tussenlaagje aan met een dikte van 20 nm.

In een voordelige uitvoeringsvorm van de uitvinding brengt men het silicium tussenlaagje aan met plasma geassisteerde dampafzetting.

In een bij voorkeur toegepaste uitvoeringsvorm van de uitvinding, laat men de siliciumfaze geleidelijk overgaan in de koolstoffaze via een $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ overgangslaag.

Bij de bekende werkwijzen gebeurt deze overgang vrij abrupt. Door de geleidelijke overgang wordt verrassenderwijze een betere hechting van de koolstoflaag verkregen, ook bij diktes van meer dan 2 mikrometer, doordat de kompressieve spanning in de koolstoflaag geleidelijk afgebouwd wordt naar het grensgebied toe.

Andere bijzonderheden en voordelen van de uitvinding zullen blijken uit de hier volgende beschrijving van een werkwijze voor het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op staal, ijzer of een legering daarvan, volgens de uitvinding. Deze beschrijving wordt enkel als voorbeeld gegeven en beperkt de uitvinding niet. De hieraan toegevoegde tekening geeft een grafiek weer van de atoomfrakties van silicium en koolstof in funktie van de afstand tot het substraat.

Om volgens de uitvinding een diamantachtige koolstoflaag a-C:H op een substraat van staal, ijzer of een legering daarvan, bijvoorbeeld op roestvast staal of 100Cr6 staal, aan te brengen gaat men als volgt tewerk:

Men reinigt eerst het substraat, bijvoorkeur in situ in de depositiereaktor door een sputter etsproces.

Daarna zet men een amorf siliciumtussenlaagje a-Si:H met een dikte kleiner dan 50 nm af op het substraat met behulp

van gekende dunnefilmtechnieken zoals kathodeverstuiving, fysische dampafzetting of chemische dampafzetting, in het bijzonder plasma geassisteerde, waarna men met dezelfde dunnefilmtechniek, eventueel met gewijzigde procesparameters, de laag diamantachtige koolstof a-C:H aanbrengt.

In een bijzondere uitvoeringsvorm brengt men tussen het siliciumtussenlaagje en de laag koolstof een tussenlaag aan waarin men de siliciumfaze geleidelijk doet overgaan in de koolstoffaze. Daarbij vervangt men geleidelijk de bij de dunnefilmtechniek gebruikte siliciumverbinding door de koolstofverbinding die men nadien gebruikt voor het afzetten van de diamantachtige koolstoflaag.

Deze tussenlaag, met een dikte van bijvoorbeeld 50 nm, kan dus als $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ weergegeven worden, waarbij x varieert van 1 tot 0.

In een typische uitvoeringsvorm maakt men gebruik van rf (radiofrequente) plasma geassisteerde depositie. Men plaatst het substraat op de rf elektrode van een rf plasma geassisteerde depositiereaktor waarin men dan vacuüm pompt tot een achtergronddruk van bijvoorbeeld 10^{-5} mbar. Vervolgens laat men de procesgassen in de reaktor en ontsteekt men een plasma.

Men start het proces met een sputterproces in een edel gas plasma gedurende enkele minuten voor het verwijderen van eventuele onzuiverheden op het oppervlak van het substraat.

Vervolgens laat men het silicium tussenlaagje groeien in een siliciumbevattend plasma. De depositietijd kiest men zodanig dat een siliciuml laagje van de gewenste dikte (bijvoorbeeld 20 nm) op het substraat afgezet wordt.

Vervolgens vervangt men, zonder het plasma uit te zetten, de Si precursor geleidelijk door een C precursor tot de Si precursor volledig verdwenen is. De vervangingssnelheid kiest men zo dat de overgangslaag $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ de gewenste dikte (bijvoorbeeld 50 nm) bezit. Daarna laat men de harde koolstoflaag tot de gewenste dikte verder groeien.

Eenvoudigheidshelpe voert men al deze stappen uit bij een konstante druk, een konstant rf vermogen uit en een konstant gasdebiet. De procestemperatuur hangt af van de intensiteit van het ionenbombardement op de rf elektrode. Dit ionenbombardement ontstaat doordat tijdens de plasmaprocessen de rf elektrode negatief oplaadt (selfbiasspanning). De spanning van de rf elektrode is meestal een paar honderd Volt en de procestemperatuur lager dan 250 °C.

De uitvinding zal nader geïllustreerd worden aan de hand van het volgende voorbeeld:

Men plaatst een substraat van roestvast staal op de rf elektrode van een rf PACVD reaktor. Achterenvolgens voert men een aantal plasma processen uit. Tijdens deze processen houdt men de werkdruk, het rf vermogen en het gasdebiet konstant bij respectievelijk 0,015 mbar, 100 W en 0,034 $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ (20 sccm). Als gevolg van deze procesparameters ontstaat aan de rf elektrode een negatieve biasspanning van ongeveer -400 V. De procestemperatuur blijft hierbij lager dan 250 °C.

Men start het proces met een sputterproces in een Ar plasma gedurende enkele minuten. Vervolgens vervangt men dit plasma door een SiH_4/H_2 plasma en gaat verder tot men een siliciumlaagje van ongeveer 20 nm op het substraat verkrijgt.

Zonder het plasma uit te zetten vervangt men het SiH_4 geleidelijk aan door CH_4 tot het SiH_4 volledig verdwenen is en met zulke snelheid dat men een overgangslaag van 50 nm verkrijgt.

Men laat tenslotte in het CH_4 plasma de koolstoflaag groeien tot een dikte van 2000 nm.

In de figuur is een diagramma weergegeven met op de X-as de afstand tot het substraat in nm en op de Y-as de atoomfractie respektievelijk van Si (streeplijn) en C (volle lijn).

Met de hiervoor beschreven werkwijze kunnen zeer goed hechtende diamantachtige koolstoflagen met een dikte groter dan 2 mikrometer op substraten van staal, ijzer of legeringen daarvan verkregen worden. Niettegenstaande staal of ijzer carbiden vormt is door het tussenlaagje van silicium de hechting van de koolstoflaag nog aanzienlijk beter.

De verkregen relatief dikke en sterk hechtende koolstoflagen bieden dan een uitstekende weerstand tegen slijtage en korrosie. De dikte van het silicium tussenlaagje is niet kritisch.

De uitvinding is geenszins beperkt tot de hiervoor beschreven uitvoeringsvormen en binnen het raam van de hieraan toegevoegde konklusies kunnen aan deze uitvoeringsvormen vele veranderingen aangebracht worden.

Konklusies.

1.- Werkwijze voor het aanbrengen van een diamantachtige koolstoflaag op staal, ijzer of een legering daarvan door middel van dunnefilmtechniek, daardoor gekenmerkt dat men met een dunnefilmtechniek eerst een silicium tussenlaagje op het staal, het ijzer of de legering daarvan aanbrengt alvorens de koolstoflaag aan te brengen.

2.- Werkwijze volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat men een silicium tussenlaagje met een dikte kleiner dan 50 nm aanbrengt.

3.- Werkwijze volgens vorige konklusie, daardoor gekenmerkt dat men een silicium tussenlaagje met een dikte van 20 nm aanbrengt.

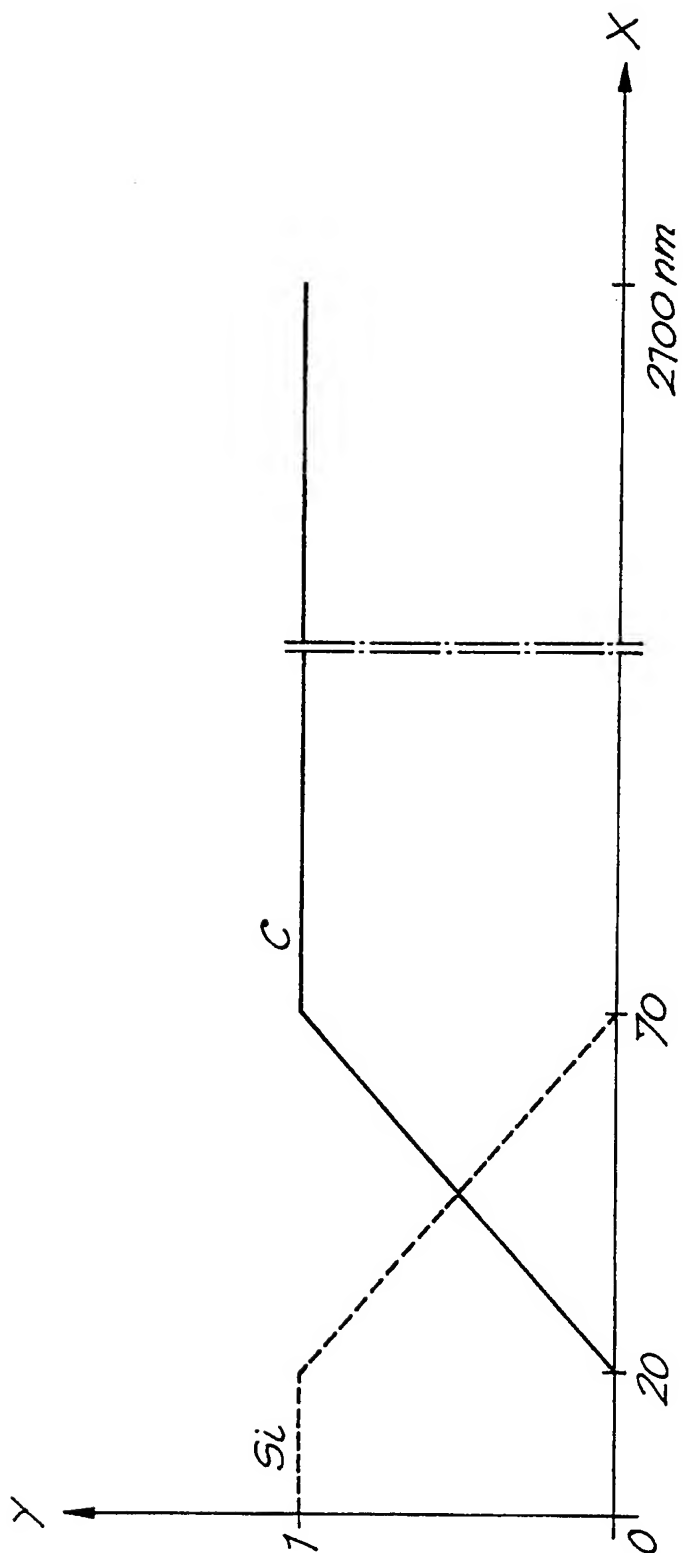
4.- Werkwijze volgens een van de vorige konklusies, daardoor gekenmerkt dat men het silicium tussenlaagje aanbrengt met plasma geassisteerde dampafzetting.

5.- Werkwijze volgens een van de vorige konklusies, daardoor gekenmerkt dat men de siliciumfaze geleidelijk laat overgaan in de koolstoffaze via een $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ overgangslaag.

6.- Werkwijze volgens de konklusies 4 en 5, daardoor gekenmerkt dat men het silicium tussenlaagje aanbrengt met plasma geassisteerde dampafzetting waarna men, zonder het plasma uit te zetten, de gasvormige siliciumverbinding geleidelijk vervangt door een koolwaterstofgas tot de hoeveelheid silicium nul is en men daarna de koolstoflaag verder laat groeien tot de gewenste dikte.

- 8 -

7.- Werkwijze volgens een van de konklusies 5 en 6, daardoor gekenmerkt dat men de hoeveelheid silicium in de overgangslaag zo laat verlopen dat deze overgangslaag een dikte bezit van nagenoeg 50 nm.



SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type
opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de
uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

| | |
|---|---|
| IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE | KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE 71381-BE-U RP/dm |
| Belgische nationale aanvraag nr. 9201056 | Datum van indiening 2 december 1992 |
| | Ingeroepen voorrangsdatum |
| Aanvrager (Naam) VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH ONDERZOEK "V.I.T.O." | |
| Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type 16 februari 1993 | Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 21341 BE |
| I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven) | |
| Volgens de internationale octrooi classificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB Int.Cl. ⁵ : C 23 C 16/32, C 23 C 16/26 | |
| II. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK | |
| Onderzochte minimum documentatie | |
| Classificatiesysteem | Classificatiesymbolen |
| Int.Cl. ⁵ : | C 23 C |
| Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen | |
| | |
| III. <input type="checkbox"/> MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad) | |
| IV. <input type="checkbox"/> GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad) | |

| V. VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR | | |
|---|---|--|
| ° Categorie | Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen. | Van belang voor conclusie(s) Nr. |
| X | APPLIED PHYSICS LETTERS deel 58, nr. 4, 28 Januari 1991, NEW YORK bladzijden 358 - 360 T.P.ONG ET AL 'properties of diamond composite films grown on iron substrate' zie bladzijde 358, kolom 1, laatste alinea - kolom 2, alinea 11 --- | 1-4 |
| X | EP,A,0 411 298 (GENERAL ELECTRIC) 6 Februari 1991 | 1-4 |
| Y | zie bladzijde 2, kolom 2, regel 44 - bladzijde 3, kolom 4, regel 1 --- | 5-7 |
| Y | US,A,4 647 494 (B.S.MEYERSON ET AL) 3 Maart 1987 in de aanvraag genoemd zie kolom 3, regel 34 - regel 37 --- | 5 |
| Y | EP,A,0 427 294 (SHIN-ETSU) 15 Mei 1991 zie bladzijde 3, regel 15 - regel 45 ----- | 6,7 |
| <p>° Categorie van de vermelde literatuur</p> <p>A : achtergrond van de stand van de techniek</p> <p>E : eerdere octrooiaanvragen</p> <p>L : om andere redenen vermelde literatuur</p> <p>O : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek</p> <p>P : literatuur gepubliceerd tussen voorrrangs en indieningsdatum</p> <p>T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding</p> <p>X : op zichzelf van bijzonder belang</p> <p>Y : van bijzonder belang in samenhang met andere literatuur</p> <p>& : lid van dezelfde octrooifamilie</p> | | |
| VI. VERKLARING | | |
| Datum waarop het onderzoek van internationaal type werd voltooid | | Verzenddatum van het rapport van het onderzoek van internationaal type |
| 10 AUGUSTUS 1993 | | |
| EUROPEES OCTROOIBUREAU | | Ondertekening door de bevoegde ambtenaar |
| | | SCHMIDT H.R. |

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAL TYPE,
UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.**

BE 9201056
SN 21341

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad
gegarandeerd, de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

10/08/93

| In het rapport genoemd octrooigeschrift | Datum van publicatie | Overeenkomend(e) geschrift(en) | Datum van publicatie |
|--|-------------------------|---|--|
| EP-A-0411298 | 06-02-91 | CA-A- 2014913 JP-A- 3115572 US-A- 5190823 | 31-01-91 16-05-91 02-03-93 |
| US-A-4647494 | 03-03-87 | EP-A, B 0221309 JP-C- 1730594 JP-B- 4016853 JP-A- 62109222 | 13-05-87 29-01-93 25-03-92 20-05-87 |
| EP-A-0427294 | 15-05-91 | JP-A- 3153876 US-A- 5229193 | 01-07-91 20-07-93 |